

Тренды в аналитическом контроле качества питьевого этанола

***О.Б. Рудаков¹, С.Ю. Никитина²**

¹Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

²Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Российская Федерация, 394000, г. Воронеж, проспект Революции, 19

*Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: robi57@mail.ru

Поступила в редакцию 19 апреля 2017 г., после доработки – 07 сентября 2017 г.

Дан краткий анализ нормативных документов, патентов, оригинальных статей, обзоров и монографий, посвященных проблемам контроля качества и безопасности ректификованного этанола и дистиллятов. Выделено два принципиально различных тренда в развитии методов аналитического контроля примесей в этаноле. Это совершенствование покомпонентного контроля примесей с применением различных гибридных методов, поиск и определение компонентов-маркеров качественной и фальсифицированной продукции. Другой тренд – определение интегральных показателей с применением оптических, спектральных или сенсорных методов. Обсуждены традиционные методы и современные разработки в качественном и количественном анализе примесей в питьевом этаноле с применением хроматографических, оптических, спектральных и сенсорных методов химического анализа. Отмечено, что наиболее широкое применение при идентификации образцов этанола по составу и содержанию микропримесей получил метод капиллярной газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Эффективным методом идентификации, перспективным для внедрения в аналитическую практику контроля качества и безопасности пищевого этанола признана капиллярная газожидкостная хроматография с tandemным масс-спектрометрическим детектированием. Хроматографические методы позволили надежно охарактеризовать основные микропримеси этанола различного генезиса. При мониторинге технологии брагоректификации, розлива и хранения, при распознавании контрафакта, бракованных партий и фальсификации могут успешно применяться также газовая хроматография в сочетании с ольфактометрией, парофазный анализ, пиролизная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, ионная хроматография и капиллярный электрофорез. Отмечена высокая эффективность в идентификации спирта различного происхождения в водках методом спектрально-люминесцентного анализа. Показана перспективность применения в контроле спиртового производства электронных мультисенсорных систем, позволяющих оценивать тип и интенсивность запаха и вкуса с помощью наборов химических сенсоров.

Ключевые слова: этиловый спирт из пищевого сырья, идентификация микропримесей, органолептический анализ, хроматография, оптические и спектральные методы, химическая сенсорика, интегральные показатели качества

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 3, pp. 180-196

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.3.010

Trends in the analytical quality control of the potable ethanol

***O.B. Rudakov¹, S.Y. Nikitina²**

¹Voronezh state technical University, ul. 20-letia Oktabria 84, Voronezh, 394006, Russian Federation

²Voronezh State University of Engineering Technologies, prospekt Revolyutsii 19, Voronezh, 394036, Russian Federation

*Corresponding author: Oleg B. Rudakov, E-mail: robi57@mail.ru

Submitted 19 April 2017, received in revised form 07 September 2017

Current paper is a brief analysis of the normative documents, patents, original articles, reviews and monographs devoted to the problem of the quality control and safety of the rectified ethanol, distillates, and water-alcohol solutions. The two fundamentally different trends in the development of methods for the analytical control of impurities in the ethanol are singled out. First is improving the control of impurity components using various hybrid methods by searching for and identifying components-markers of quality products and falsified products. The other trend is the definition of integral indicators of the authenticity and quality of the products using optical, spectral or sensory methods. Traditional methods and modern developments for the qualitative and quantitative analysis of impurities in drinking ethanol using chromatographic, optical, spectral and sensory methods of the chemical analysis are discussed. It is noted that the method of capillary gas-liquid chromatography with flame ionization detection was the most widely used for the identification of ethanol samples, and for determination of the nature and content of microimpurities. Capillary gas-liquid chromatography with the tandem mass spectrometric detection is recognized as an effective method, promising for the introduction into the analytical practice for the quality control and safety of the food ethanol. Chromatographic methods have made it possible to reliably characterize the main microimpurities of the ethanol of various genesis. To monitor the technology of bugorectification, bottling and storage, and for the recognition of counterfeit and defective products and falsification it is also possible to successfully use gas chromatography in conjunction with olfactometry, head space analysis, pyrolysis chromatography, high-performance liquid chromatography, ion chromatography and capillary electrophoresis. High efficiency in the identification of alcohol of various origins in vodka is noted for the method of spectral-luminescent analysis. The prospects of using electronic multisensory systems to control the type and intensity of the smell and taste using the sets of chemical sensors are shown for the control of alcohol production.

Keywords: ethyl alcohol from food raw materials, identification of trace contaminants, sensory analysis, chromatography, optical and spectral methods, chemical sensing, integral quality indicators

Введение

В качестве объектов анализа в обзоре будут рассмотрены:

- ректификованный этиловый спирт из пищевого сырья крепостью 96 %, изготавливаемый методом спиртового брожения крахмалосодержащего и сахаросодержащего сырья (за исключением фруктового) с последующей брагоректификацией бражки или ректификацией этилового спирта-сырца;
- бесцветные зерновые невыдержанные дистилляты крепостью до 94.8 %;
- алкогольная продукция, произведенная с использованием этилового спирта из пищевого сырья, не относящаяся к винным напиткам, включающая сортировку (однородный водно-спиртовой раствор крепостью от 37.5 до 56 %, предназначенный для производства водки), водка и бесцветные спиртные напитки из зернового сырья, получаемые методом дистилляции крепостью от 37.5 до 56 %. (см. термины ГОСТ Р 52190-2003).

Определение примесей в этих объектах имеет ряд кардинальных отличий от определения компонентов пива, вина, ликеров и прочей алкогольной продукции. В питьевом этаноле нет многих компонентов, особенно нелетучих, характерных для пивоваренной и винодельческой продукции (углеводов, органических кислот, полифенолов, антоцианов, витаминов, пептидов и др.), но есть примеси, попавшие в конечный продукт из исходного сырья или иным путем, присутствующие в микроколичествах.

В предлагаемом обзоре рассмотрены современные тренды в аналитическом контроле качества питьевого этанола и перспективы его совершенствования. Приводимая в обзоре библиография нередко захватывает более широкий круг вопросов аналитического контроля алкогольной продукции,

в ней можно почерпнуть сведения о методах контроля качества сырья, вспомогательной и готовой ликероводочной продукции.

В комплексном аналитическом контроле этанола, получаемого из пищевого сырья, дистиллятов и водно-спиртовых растворов, предназначенных для изготовления продукции алиментарного применения, первостепенной задачей перед аналитиками ставится установление их безопасности, а именно, идентификация и определение содержания вредных примесей. Второй задачей является распознавание сорта, контрафакта, бракованной и фальсифицированной продукции.

Как известно, состав и концентрация микропримесей, сопутствующих пищевому этанолу при его получении из растительного сырья, определяются многими факторами. Большинство примесных компонентов являются побочными продуктами ферментативного брожения (альдегиды, высшие спирты, карбоновые кислоты) или образуются в результате вторичных реакций на стадиях разваривания зернового сырья (метанол, альдегиды, терпены), брагоректификации (альдоли, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, фураны, полифункциональные соединения и др.), хранения готовой продукции (альдегиды, кетоны, сложные эфиры, полифункциональные соединения), ряд contaminants вносится в производственный цикл с некачественным сырьём, вспомогательными материалами, греющим паром и технологической водой (азотистые, сернистые вещества, неорганические соли и др.) [1-7].

Примеси, даже в следовых количествах, способны влиять на дегустационные показатели алкогольной продукции. Практически все альдегиды придают этанолу терпкость, вязкость и жгучесть во вкусе; наличие карбоновых кислот, непредель-

ных, азотистых, сернистых соединений сопровождается ухудшением запаха, появлением горечи, терпкости и длительного «послевкусия». Неприятными удушливыми и резкими сивушными тонами обладают образцы, содержащие бутиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты; образцы с высокой концентрацией пропилового спирта имеют слабые маслянисто-цветочные тона с оттенком серного эфира. Сложные эфиры придают этанолу несвойственный фруктовый или цветочный запах.

Большинство из этих вышеперечисленных соединений присутствуют в качественной легальной алкогольной продукции в количествах, не оказывающих существенного влияния на её токсический потенциал [5, 6]. Содержание наиболее вредных для здоровья человека примесных компонентов (альдегиды, высшие спирты, метиловый спирт) строго регламентируется (ГОСТ 5962–2013, ГОСТ 32036–2013 и др.). Нормативная документация постоянно совершенствуется, наблюдается ужесточение требований к органолептическим и физико-химическим показателям, к составу микропримесей пищевого спирта. Это происходит вслед за совершенствованием приборной базы аналитического контроля качества и безопасности спиртовой продукции. Существенно снижены пределы обнаружения минорных примесей, выявлены характерные наборы микропримесей, присущие качественному пищевому этанолу из различных видов сырья, а так же синтетическому и гидролизному спирту, используемых в фальсификатах. Фальсифицированная продукция, в производстве которой использован технический (синтетический или гидролизный) этанол, по основным физико-химическим показателям, определяющим критерии безопасности, нередко не выдерживает регулируемые нормы, однако в некоторых случаях измеряемые показатели такой продукции могут удовлетворять требованиям ГОСТ и СанПиН, вместе с тем, ряд загрязнителей, содержащихся в этих изделиях, способен нанести вред здоровью человека. Актуальность внедрения в аналитическую практику самых передовых разработок обусловлена многочисленными фактами фальсификации спиртных напитков, тенденцией к снижению качества ликероводочных изделий, увеличением объемов нелегального производства алкогольной продукции, неконтролируемым государством самогоноварением. В настоящее время методики, позволяющие определить происхождение этанола и распознать фальсифицированную и низкосортную алкогольную продукцию на его основе, востребованы и интенсивно развиваются.

В 2011 г. был опубликован англоязычный справочник [8], в котором дана обширная информация и библиография не только по технологии, но и по современным методам контроля химического состава алкогольной продукции. В нем обсуждены способы пробоподготовки и контроля ингредиентов алкогольсодержащей продукции, вопросы вы-

явления контрафакта и фальсификации, определения содержания загрязнителей, а также принципы и краткая теория рассматриваемых методов анализа, их точность, трудозатраты, скорость, селективность и чувствительность. К нашему сожалению, аналитическая часть [8] систематизирована не по анализируемым объектам (сырью, полупродуктам, готовым напиткам), а по методам, что несколько затрудняет вычленение из этого ценного первоисточника совокупности способов контроля качества и безопасности ректификованного спирта и дистиллятов. Кроме того, в данном справочнике, как впрочем и в других зарубежных обзорах и оригинальных публикациях по рассматриваемой тематике, практически не нашли отражения исследования российских ученых, несмотря на то, что ряд работ российских исследователей имеет мировой уровень.

Можно выделить два принципиально различных тренда в развитии методов аналитического контроля примесей в этаноле.

Во-первых, это совершенствование методов молекулярного анализа, а именно, покомпонентного контроля примесей с применением различных гибридных методов, поиск и применение специфических высокочувствительных методов определения отдельных компонентов-маркеров аутентичной, характерной для конкретного растительного сырья, или фальсифицированной (контрафактной) продукции. Как правило, это различные варианты газовой (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), совмещенной с разными способами детектирования. В наиболее сложных вариантах это тандемы хроматографических методов (ГХ-ГХ, ГХ-ВЭЖХ) [8].

Во-вторых, это совершенствование способов определения интегральных показателей с применением оптических, спектральных и сенсорных методов. Для обоих направлений характерно активное применение цифровых и информационных технологий, хеометрических приемов обработки и представления результатов определений.

Сохраняются как «качественные методы» в аналитической практике традиционные гравиметрические, титриметрические и спектрофотометрические методы контроля отдельных показателей (ГОСТ 5962–2013, ГОСТ 32036–2013) [1–8]. Несмотря на свою архаичность, данные методы, безусловно, являются полезными в мониторинге бракованной продукции и фальсификатов. Они трудозатратны, но отличаются низкой себестоимостью анализа, характеристики их точности и прецизионности выше, чем у инструментальных методов, выполненных с применением сложной современной аппаратуры.

Органолептический анализ. Современные требования к показателям качества ректификованного спирта существенно превышают нормируемые показатели спиртов марок «Экстра», «Люкс», «Альфа» (ГОСТ 5962–2013). Содержание

большинства примесных соединений в конкурентоспособной продукции не должно быть выше чувствительности газового хроматографа (0.1 мг/дм^3), исключением являются метанол и изопропанол [1-3]. Каждый индивидуальный компонент имеет характерные оттенки вкуса и аромата, совместное присутствие в этаноле ряда органических соединений в определённых концентрациях часто формирует неожиданные тона, усиливает органолептические признаки образцов продукции или изменяет их характер. Практически не отличимые по хроматографическим данным образцы спирта могут отличаться по органолептическим показателям. Органолептический метод не ушел в прошлое, он по праву занимает прочные позиции в контроле качества алкогольной продукции. «Букет» спиртных напитков, присутствие посторонних оттенков, обусловленных наличием нежелательных примесей, оценивается комиссией из квалифицированных дегустаторов (ГОСТ Р 55313-2012) [1-3]. Порог вкусовых ощущений многих примесных соединений очень низок, поэтому инструментальные методы не всегда позволяют выявить причины ухудшения дегустационных свойств спиртных напитков. Иногда органолептическая экспертная оценка является единственно возможным способом, позволяющим отличить высококачественную оригинальную продукцию от ординарной, фальсифицированную от натуральной [9, 10]. Проблемой органолептического метода оценки продукции является субъективность дегустаторов (экспертов). Для ее решения были разработаны алгоритмы статистико-математических расчетов согласованности (конкордации) оценок, выполненных экспертами [10].

Развитием органолептического метода является сочетание газового хроматографа с пламенно-ионизационным или масс-спектрометрическим детектором и ольфактометром (**ГХ-О**) [8, 9]. Метод основан на параллельном газохроматографическом анализе паровой фазы и контроле запаха элюата экспертами, техника эксперимента описана в [9]. ГХ-О успешно зарекомендовала себя в идентификации и контроле качества пива, вина и дистиллированных спиртов, широкое распространение метода связано не только с совершенствованием ольфактометрической техники, но и с развитием теории запаха и методологии количественной оценки уровня обонятельных сигналов. Ольфактометрические данные дают дополнительную информацию, позволяющую по минорным различиям в соотношениях аромат-активных веществ провести более надежную идентификацию продукции при входном контроле или выявить отклонения от технологических регламентов. Основным недостатком ГХ-О – необходимость довольно продолжительного обучения дегустаторов, а также длительность проведения анализа.

Элементный и изотопный анализ. Определенное значение в современном контроле качества

питьевого этанола имеют методы **элементного анализа**. Такие методы как гравиметрия, титриметрия, спектрофотометрия (**СФМ**), атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия (**ААС** и **АЭС**) используются для определения микроэлементов (железа, кремния и др.) в контроле качества воды, поступающей в производство спирта [1-3, 8]. Альтернативными методами определения микроэлементов в виде или в составе ионов в водно-спиртовых системах являются ионная хроматография (**ИХ**) и капиллярный электрофорез (**КЭ**) с кондуктометрическим детектированием.

Для выявления генезиса этанола оказался достаточно эффективным метод жидкосцинтилляционной спектрометрии (радиоуглеродный метод) (**ЖССМ**) [11], с высокой точностью определяющий количество изотопа ^{14}C в образцах этанола, что позволяет отличить этанол, синтезированный из ископаемых природных материалов (природного газа, нефти), от этанола, полученного из различных видов растительного сырья. Настоящий метод входит в перечень стандартов, регламентируемых директивой ЕС.

Другим методом, позволяющим достаточно надежно определять природу этанола, является метод масс-спектрометрии изотопных отношений ^{13}C и ^{12}C (**МСИО**) [12], который позволяет идентифицировать синтетический и пищевой спирты, а также выявить сырьё, из которых получен пищевой этанол. Такая возможность обеспечивается тем, что образцы этанола, полученные из ископаемых природных материалов и из зерна, сахарной свеклы, кукурузы и картофеля, отличаются друг от друга по изотопному составу.

Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД). Оценка ныне действующей нормативной документации показывает, что в настоящее время метод капиллярной газожидкостной хроматографии (**КГЖХ**) с пламенно-ионизационным детектором (**ПИД**) стал приоритетным методом контроля качества и безопасности этанола. Газохроматографический анализ этанола, дистиллятов и сортировок проводится в соответствии со стандартизованными методиками (ГОСТ 32039-2013, ГОСТ 30536-2013, ГОСТ 31684-2012, ГОСТ Р 52363-2005, ГОСТ Р 52473-2005, ГОСТ Р 51698-2000), позволяющими определить до 30 компонентов (табл. 1). Это спирты (метанол, 1-пропанол, изопропанол, 1-бутанол, изобутанол, 1-пентанол, изопентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол); альдегиды (ацетальдегид, кротоновый альдегид, бензальдегид, фурфурол); простые и сложные эфиры (диэтиловый эфир, метилацетат, этилацетат, этилпропионат, этилформиат, диэтилфталат); кетоны (ацетон, 2-бутанон), карбоновые кислоты (уксусная, пропионовая, масляная, изомасляная, валериановая и др.). В качестве неподвижной фазы чаще всего используют полиэтиленгликоль, модифицированный нитротереф-

Таблица 1

Нормативная документация РФ*, регламентирующая проведение анализа ректификованного этанола из пищевого сырья

Table 1

Normative documentation of the Russian Federation* governing the analysis conduct of the rectified ethanol from the raw food material

| Аналит | Методы контроля | Метрологические характеристики | | НД РФ |
|--|-----------------|--------------------------------|--------|-------------------------------------|
| | | ДОК | ГОП, % | |
| Высшие спирты: 1-пропанол, 2-пропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, 2-метил-1-пропанол, 1-пентанол, изопентанол, 1-гексанол, Сложные эфиры: метилацетат, этилацетат, изобутилацетат, этилбутират, этиллактат, этиловый эфир Альдегиды: ацетальдегид, кротоальдегид, бензальдегид Ароматические спирты: бензиловый спирт, 2-фенилэтанол Кетоны: ацетон, 2-бутанон | ГХ-ПИД | 0.5÷12.0 мг/дм ³ | 15.0 | ГОСТ 32039-2013 |
| Метанол | ГХ-ПИД | 0.0001÷0.001 % | 20 | ГОСТ 32039-2013, ГОСТ 30536-2013 |
| | | 0.001÷0.01 % | 15 | |
| | | 0.01÷0.05 % | 10 | |
| 1-пропанол, 2-пропанол, 1-бутанол, 1-пентанол, 2-метил-1-пропанол, изопентанол, метилацетат, этилацетат, ацетальдегид | ГХ-ПИД | 0.5÷10.0 мг/дм ³ | 15.0 | ГОСТ 30536-2013 |
| Карбоновые кислоты: уксусная, пропионовая, изомасляная, масляная, изовалериановая, валериановая. Фурфурол | ГХ-ПИД | 0.9÷15.0 мг/дм ³ | 15 | ГОСТ 32070-2013 |
| Азотистые соединения: аммиак, путресцин, метиламин, кадаверин, диметиламин, этиламин, этаноламин, пирролидин, пропиламин, изопропаноламин, изобутиламин, изоамиламин, фенилэтиламин | КЭ-КМД | 0.1÷0.5 мг/дм ³ | 25.0 | ГОСТ 31810-2012 |
| | | 0.5÷1.5 мг/дм ³ | 15.0 | |

Примечание: * – указанные стандарты приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации и действуют на территории Армении, Казахстана, Киргизии, Молдовы, России, Таджикистана и Узбекистана.

талиевой кислотой, нанесенный на внутреннюю поверхность капиллярной колонки (например, колонки HP FFAP). Во всех ГОСТ рекомендована длина колонки $l = 50$ м. В соответствии с нормативной документацией ПИД должен иметь предел детектирования не более $5 \cdot 10^{-12}$ гС/с. Диапазон определяемых концентраций (ДОК) ПИД для метанола равен $0.001 \div 0.05$ % об., для карбоновых кислот – $0.9 \div 15.0$ мг/дм³, для прочих примесей – $0.5 \div 12$ мг/дм³; границы относительной погрешности (ГОП) не должны превышать 20 %. Вышеупомянутые методики позволяют определять не все микропримеси, отрицательно влияющие на органолептические показатели готовой продукции и вредных для здоровья человека, поэтому продолжают исследования, направленные на развитие и совершенствование хроматографических методов анализа ректификованного

этанола, водок и других алкогольных напитков [3, 7, 8, 13-26]. Методом ГХ-ПИД не определяются нелетучие органические и неорганические примеси. При определении азот-, серу-, фосфор-, хлорсодержащих соединений предпочтение отдается либо универсальным, либо селективным детекторам [8].

Важной задачей в контроле качества спиртовой продукции является распознавание пищевого (полученного сбраживанием крахмал- или сахаросодержащего сырья) и непищевого этанола (полученного синтезом из нефтегазового сырья или кислотным гидролизом непищевого растительного сырья), а также идентификация легальной и фальсифицированной ликёроводочной продукции ввиду схожести состава ключевых микропримесей, определяемых действующими нормативными документами. Ее решение сопряжено с рядом трудностей, поэто-

му возникла необходимость выявления новых характерных свойств, позволяющих отличать этанол различного происхождения и устанавливать аутентичность оригинальных ликёроводочных изделий.

В работах [7, 13] для идентификации сопутствующих этанолу примесей наряду с применением капиллярной колонки HP-FFAP, рекомендованной в нормативной документации для хроматографического анализа в заводских лабораториях, использованы колонки различной полярности HP-PLLOT Q и HP-5, что позволило выявить ряд органических веществ, присущих этанолу различного генезиса (акриловый альдегид, метилэтилкетон, пропилэтиловый эфир, ацетонитрил, диметилсульфид, пентадион, бутилфуран и др.). Для выявления происхождения образцов этанола было предложено использовать соотношение концентраций метанола и изопропанола (установлены значения этого критерия: для синтетического спирта-сырца – $0.5 \div 10$; для зернового спирта-сырца – $0.003 \div 0.6$; для ректификованного спирта, полученного гидратацией этилена – $0.5 \div 10$; для ректификованного спирта, выработанного путём ферментативного брожения – $0.003 \div 0.6$). Однако современные технологии брагоректификации позволяют получать этанол, практически полностью очищенный от указанных примесей. Наличие метанола и изопропанола иногда не фиксируется регламентируемым ГОСТ методом КГЖХ-ПИД, поэтому использование предлагаемого критерия является спорным.

Представляет интерес разработка учёных из СПГУ [18], изучивших влияние различных факторов на эффективность хроматографического разделения и предложившим высокочувствительную методику для определения состава проб этанола из различного сырья с применением бинарных фаз переменной емкости, что позволило на порядок понизить пределы чувствительности при детектировании таких компонентов как сивушные масла.

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) – гибридный способ химического анализа, основанный на комбинации газовой хроматографии и масс-спектрометрии. В настоящий момент этот метод используется преимущественно в исследовательских и криминалистических лабораториях, лабораториях органов судебно-медицинской экспертизы. В то же время анализ публикаций [5-8, 13-17, 46-48] и цитируемой в них литературы показывает, что ГХ-МС стал наиболее перспективным в контроле качества и безопасности пищевого этанола. Сочетанием ГХ-МС можно с высокой степенью достоверности осуществить идентификацию и определение строения вещества по имеющейся базе данных по временам удерживания и масс-спектрам. Сравнительным недостатком масс-детекторов является на 2-3 порядка меньший линейный динамический диапазон (10^4 - 10^5), чем у ПИД (10^7) [8], что не является проблемой при анализе реальной продукции, так как

диапазоны концентраций определяемых микропримесей достаточно узки. Сдерживающим фактором широкого внедрения ГХ-МС в аналитическую практику была и остается сравнительно высокая стоимость приборов, отсутствие нормативной документации, регламентирующей проведение анализа, и определенный дефицит в России специалистов с опытом работы на приборах ГХ-МС. Интенсивное совершенствование приборной базы ГХ-МС, увеличение выпуска приборов фирмами-производителями из-за увеличения на них спроса приводит к тому, что они становятся более доступными для применения в рутинном аналитическом контроле.

Идентификация соединений при помощи ГХ-МС по параметрам удерживания и интерпретации масс-спектров не является абсолютно достоверной и однозначной. В исследованиях [16, 17] установлены наложения хроматографических пиков (для фазы FFAP), способные искажать результаты анализа этанола (ацетон/метилацетат; этиленгликоль/этилдеканат/масляная кислота; метанол/*mpem*-бутанол/бутанон; пропионовая кислота/2,3-бутиленгликоль/3,7-диметил-1,3,7-октатриен, акролеин/метилацеталь и др.). Возможны совпадения не только времен удерживания, но и масс-спектров изомерных соединений (со степенью вероятности 30-80 %). Избежать ошибки в идентификации возможно, используя tandemную масс-спектрометрию (**МС/МС**), а также дополнительные приемы идентификации по индивидуальным соединениям. Сочетание ГХ-МС/МС использовано для определения состава побочных фракций ректификованного спирта, а также для идентификации этанола, получаемого из различного сырья [3, 5-8, 13-17, 46-48]. Использование второго детектора, например, ПИД, и систем переключения потоков, позволяющий использовать один прибор как для ГХ-МС, так и для ГХ-ПИД, также существенно увеличивает чувствительность метода и достоверность идентификации примесей. Хроматограф с двумя узлами ввода, оснащенный ПИД и МС-детектором позволяет выявить и разделить совместно элюирующиеся вещества [18].

Двумя отечественными научными группами – Савчуком С.А. с соавторами [5-7, 13, 16-18] и Муратшиным А.М. с соавторами [14, 15, 47] обобщены многолетние исследования по изучению химического состава этанола различного происхождения и крепких алкогольных напитков, подробно освещены особенности химического анализа этанола и водок с использованием ГХ-МС, представлены сведения, касающиеся способов и критериев идентификации спиртов биохимического и синтетического происхождения, а также оценки подлинности и качества коньяка, виски и других алкогольных напитков.

При изучении этим способом ряда пищевых и синтетических спиртов было идентифицировано более 250 примесных органических компонентов, типичных для этанола различного генезиса, при

чувствительности определения ~ 1 мкг/дм³. Статистический анализ результатов приведенных выше исследований позволил выявить следующие характерные признаки образцов этанола различного происхождения:

- наличие альдегидов (в пищевом этаноле содержатся насыщенные алифатические альдегиды (пропаналь, метилпропаналь, бутаналь, гексаналь; в синтетическом – ненасыщенные (бутеналь, пентеналь, гексадиеналь) и этоксипропаналь;
- присутствие кетонов (пропанон-2, бутанон-2, циклопентанон и др.), а также карбоновых кислот (пропионовая, масляная, изомасляная, валериановая и др.) и их эфиров (этилацетат, этилпропионат, этилбутират, этилвалериат и др.) характерно только для пищевого спирта;
- содержание высших спиртов изомерного строения с четным числом углеродных атомов (2-гексанол, 3-гексанол, 2-метилпентанол и др.) характерно для синтетического этанола.

В табл. 2 представлены наиболее характерные примеси, присутствующие в пробах этанола, произведенного из различного сырья (зернового, виноградного, синтетического) [14-18,47].

Пиролитическая газовая хроматография.

Так как традиционный в ГХ способ идентификации аналитов по времени удерживания не исключает ошибки, поскольку изомеры и близкие по массе аналиты могут иметь практически одинаковые по значению времена удерживания, разработаны такие высокочувствительные методы, как tandemная ГХ, ГХ-МС/МС, ГХ-МС/ПД. Однако для повышения надежности идентификации методами ГХ возможно применение сравнительно недорогого оснащения для ГХ. Для этих целей применима пиролитическая газовая хроматография (ПГХ). Это реакционная хро-

матография, в которой исследуемое органическое вещество характеризуется по результатам хроматографического анализа летучих компонентов его термической деструкции. Пиролизёры для ПГХ имеют невысокую стоимость, просты по конструкции и легко устанавливаются на хроматографах. В задачу ПГХ входит установление корреляции между составом образующихся продуктов пиролиза и строением (составом) исходного образца. В ПГХ, по отдаленной аналогии с ГХ-МС, выделенная хроматографическая зона индивидуального компонента дает специфичный спектр продуктов пиролиза, что может быть эффективно использовано в идентификации примесей. Пробоподготовка в ПГХ отличается простотой, при анализе не требуются стандарты анализируемых веществ. Пирограммы анализируются методом «отпечатков пальцев» [40]. Вопросам применения ПГХ в идентификации растворов спиртового производства посвящены исследования [41, 42], в результате которых разработан и апробирован способ идентификации летучих соединений в сложных смесях, сочетающий возможность отбора отдельной хроматографической полосы с последующим процессом деструкции выделенного компонента в пиролитической ячейке, предложено оригинальное устройство, состоящее из двух хроматографических колонок, узла выделения индивидуальной хроматографической полосы, двух съёмных ловушек-концентраторов, наполненных пористыми сорбентами с развитой поверхностью, детектора, испарителя и термостата. Так, использование данного устройства позволило идентифицировать предельные карбоновые кислоты в ректификованном этаноле. К недостатку метода следует отнести жесткие требования к воспроизведению условий выполнения измерений.

Таблица 2

Органические примеси, характерные для этанола из различного сырья: 1 – зерно; 2 – виноград, 3 – непищевое сырьё [46]

Table 2

Organic impurities in the ethanol from the different raw materials: 1 – corn; 2 – grapes 3 – inedible raw materials [46]

| Аналит | Сырьё | | | Аналит | Сырьё | | | Аналит | Сырьё | | |
|--------------------|-------|---|---|-------------------|-------|---|---|-------------------------------|-------|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | | 1 | 2 | 3 | | 1 | 2 | 3 |
| Альдегиды | | | | Пентанол-1 | + | | | Н-бутилоктаноат | + | | |
| Этаналь | + | + | + | Пентанол-2 | + | | + | Изоамилацетат | + | + | |
| Пропаналь | + | + | | Пентанол-3 | | | + | Изоамилпропионат | + | + | |
| Метаналь | + | | | 3-метилбутанол-1 | + | + | | Изогексилацетат | + | | |
| 2-метилпропаналь | + | + | | 2-метилбутанол-1 | + | + | | 2-бутилпропионат | | | + |
| Бутаналь-1 | + | + | | Циклопентанол | + | | | Полифункциональные соединения | | | |
| 3-метилбутаналь-1 | + | + | | Гексанол-1 | + | + | | | | | |
| Пентаналь-1 | + | + | | Гексанол-2 | | | + | Фурфурол | + | + | |
| Гексаналь-1 | + | + | | Гексанол-3 | | | + | 1,1-этоксипропан | + | + | |
| Бензальдегид | + | + | | 3-метилпентанол-2 | | | + | 2-ацетфуранометанол | + | | |
| 3-этоксипропаналь | | | + | Гептанол-1 | + | | | диметоксидиэтилсилан | + | | |
| Бутен-2-аль | + | + | + | Октанол-1 | + | | | 2-ацетофурфурол | + | + | |
| 2-метилбутен-2-аль | | | + | 2-этилгексанол-1 | + | | | 2-фуранометанол | + | | |
| Кетоны | | | | Нонанол-1 | + | | | Бензальдиацетат | + | + | |
| Пропанон-2 | + | | + | Бензоэтанол | | + | | Пироглизиновая кислота | + | + | |

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---|---|---|--------------------|---|---|---|--------------------------|---|---|---|
| Бутанон-2 | + | | + | 4-этилфенол | | + | | Пировиноградная кислота | | + | |
| Циклопентанон | + | | | Эфиры | | | | | | | |
| 2-метил-циклопентанон | + | | | Диметиловый эфир | | | + | 1,1-этокси-2,2-метилэтан | + | | |
| | | | | Диэтиловый эфир | | | + | | | | |
| 3-метил-циклопентанон | + | | | Диизопропиловый | + | + | + | 1,1-этоксипентан-1 | | + | |
| | | | | Диизобутиловый | + | | + | Салициловая кислота | + | + | |
| Ацетофенон | + | | | Дитретбутиловый | | | + | 1,1-этоксизтан | + | + | |
| 2-метилацетофенон | + | | | Дивторбутиловый | | | + | 2-метилпиразин | + | | |
| 3-метилацетофенон | + | | | Диизоамиловый | + | + | | 2,5-диметилпиразин | + | | |
| 2-метилпентанон-3 | | | + | Этилформиат | + | + | | Пиррол | + | | |
| 3-этилпентанон-2 | | | + | Этилацетат | + | + | | Фенацетин | + | | |
| Гексанон-3 | | | + | Этилпропионат | + | + | | 3-цианопиридин | + | | |
| Гексанон-2 | | | + | Этилизобутират | + | + | | 3-пиридинамин | + | | |
| Гептанон-2 | | | + | Этилбутират | + | + | | Тиофан | + | | |
| Октанон-4 | | | + | Этилизовалерат | + | + | | 2,3-бутандиол | + | + | |
| Кислоты | | | | Этилвалерат | + | + | | Ацетол | | | |
| Муравьиная | + | + | + | Этилкапронат | + | + | | Бутиролактон | + | + | |
| Уксусная | + | + | + | Этилэнантат | + | | | Глицерин | + | + | |
| Пропионовая | + | + | | Этилкаприлат | + | + | | Диэтиленгликоль | + | + | |
| Изомасляная | + | + | | Этилпеларгонат | + | | | Диэтилоксалат | + | + | |
| Масляная | + | + | | Этилкапринат | + | + | | Креозол | + | + | |
| Изовалериановая | + | + | | Этиллауринат | + | + | | Цинеол | + | + | |
| Валериановая | + | + | | Этилмиристат | + | + | | П-цимол | + | + | |
| Капроновая | + | + | | Этилпальмитат | + | | | П-ментан | + | | |
| Бензойная | + | + | | Этилстеарат | | + | | Лимонен | + | | |
| Фенилуксусная | + | + | | Этиллактат | | + | | Камфен | + | + | |
| Фенилэтиловая | + | + | | Метилкапронат | + | | | Карен | + | | |
| Спирты | | | | Фенилэтилацетат | + | + | | Изопропилбензол | + | + | + |
| Метанол | + | + | + | Метилбензоат | | | + | Параксиллол | + | | |
| Пропанол-2 | + | + | + | Метилацетат | + | + | + | Триэтоксидборат | + | | |
| 2-метилпропанол-1 | + | + | + | Н-пропилпропионат | | + | | 1,2-гидроксигександиаль | + | | |
| Пропанол-1 | + | + | | Изобутилацетат | + | | | | | | |
| Бутанол-1 | + | + | + | Изобутилпропионат | + | | | Фуран | | | + |
| Бутанол-2 | + | + | + | Изобутилизовалерат | | + | | Этилбензол | | | + |
| 2-метилпропанол-2 | + | + | + | Н-Бутилацетат | + | | | 2,4-диметилгептан | | | + |

Парофазный газохроматографический анализ (ПФА) основан на сочетании газовой экстракции и хроматографии. Этот метод даёт возможность получать химическую информацию о компонентах, содержащихся в газовой фазе и использовать её для определения качественного и количественного состава контактирующей фазы. ПФА позволяет выявлять летучие компоненты, ввод которых в газовый хроматограф нецелесообразен из-за недостаточной чувствительности детектора, из-за присутствия легкоразлагающихся соединений, опасности засорения колонки и т.д. [3, 8, 9, 43-45]. Распознавание аналитов по спектру компонентов паровой фазы представляет собой сложную задачу, поскольку летучие вещества содержатся в небольших количествах, однако для целей практического контроля не требуется исчерпывающего покомпонентного определения состава смеси веществ, достаточно получить лишь такое хроматографическое разделение на компоненты или

фракции, представляющие собой некие суперпозиции пиков, которое обеспечило бы проверку на аутентичность продукта или выявить возможную фальсификацию. В работе [45] описана конструкция устройства для ПФА этанолсодержащих растворов, позволяющего расширить возможности ГХ в определении подлинности анализируемых образцов, повысить достоверность и экспрессивность анализа. ПФА хорошо сочетается с ольфактометрией в варианте ГХ-О [8, 9].

Проблема качества и безопасности пищевого этанола актуальна не только для России, ближнего зарубежья, но и для других стран, где традиционно употребляются алкогольные напитки на основе очищенного от примесей этилового спирта [4, 5, 8]. Представляют интерес разработки, связанные с применением ГХ для идентификации примесных компонентов в алкогольной продукции из Польши, Бразилии, Вьетнама, Германии, Канады, Китая, США, Финляндии и Южной Кореи [8, 9, 21-23, 48-54]. Для

определения органических контаминантов в ректификованном спирте и водках используют не только ГХ-ПИД и ГХ-МС, содержание оксосоединений (альдегидов и кетонов) в спирте определяют также с помощью хроматографа, оснащённого электроннозахватным детектором (**ГХ-ЭЗД**) [8, 21, 48, 50]. Оценку концентрации серосодержащих соединений в образцах водки осуществляли ГХ с пламенным фотометрическим детектором (**ПФД**) [22, 48]. Высшие спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, терпены и ароматические соединения детектировали методом tandemной ГХ в комбинации с времяпролетным масс-спектрометром (**ГХ×ГХ-TOFMS**) [23]. В зарубежных обзорах и оригинальных работах отмечено также применение в контроле качества алкогольной продукции таких детекторов для ГХ, как детектор по теплопроводности (**ДТП**), атомно-эмиссионный (**АЭД**) и хемилюминесцентный (**ХЛД**) детектор [8]. Они обладают определенными либо универсальностью, как ДТП, либо специфической чувствительностью к отдельным анализам, однако по сумме характеристик уступают ПИД и МС [8, 44].

В связи с тем, что концентрация микропримесей может быть слишком маленькой для чувствительности детекторов, используют самые разные методы их концентрирования, наиболее часто применяют жидкостно-жидкостную микроэкстракцию, твердофазную микроэкстракцию, экстракционное вымораживание и метод QuEChERS (**quick, easy, cheap, effective, rugged, safe** – быстрый, простой, дешевый, эффективный и безопасный) – комбинированный вариант экстракции, сочетающий жидкостно-жидкостную экстракцию и дисперсионную твердофазную экстракцию [8, 50, 59].

Высокоэффективная жидкостная хроматография. В условиях ВЭЖХ анализ в колонке не нагревается выше 90–100 °С и не переводится в паровую фазу, что даёт возможность идентифицировать нелетучие и легкоразлагаемые соединения [8, 55–59]. В методе ВЭЖХ алкогольной продукции применяют преимущественно оптические детекторы – ультрафиолетовый (**УФД**), спектрофотометрический (диодно-матричный) (**СФД**) и рефрактометрический (**РМД**). Оптические детекторы (УФД, СФД, РМД) проигрывают по чувствительности детекторам, применяемым в ГХ при более высокой стоимости анализа. В последнее время эта проблема решена за счет гибридных сочетаний ВЭЖХ с ПИД и МС [8, 58]. Уникальные возможности по идентификации нелетучих компонентов в алкогольной продукции представляет ВЭЖХ с tandemным масс-спектрометром (**ВЭЖХ-МС/МС**) [8]. Правда, техническая сложность этого сочетания нашла свое отражение в высокой стоимости приборов. Так, примерная стоимость прибора ВЭЖХ-МС/МС составляет около 25 млн. руб., а типовые жидкостные хроматографы в 2–3 раза более дорогие, чем газовые. Метод ВЭЖХ широко применяется в химическом контроле слабоалкогольных напитков и вина, в оценке качества

исходного сырья (сусла, бражки) [8, 20, 55–59]. Как правило, используется обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ с применением водно-ацетонитрильных (метанольных, буферных) элюентов (примерно 70 %). Для контроля смеси моно-, ди- и полисахаридов, белковых веществ применяют гелепроницающую хроматографию [8, 20, 55, 59]. Однако для выявления органических микропримесей этанола методы ВЭЖХ в заводских лабораториях практически не применяются.

Ионная хроматография. Этим жидкостнохроматографическим методом контролируется в первую очередь качество воды, входящей в состав дистиллятов, сортировок и водок. Ионный состав ликёроводочной продукции жёстко привязан к конкретному производству и может служить маркером при её идентификации [33, 34, 60]. Для определения содержания катионов и анионов в водке и ликёроводочной продукции применяют ИХ с кондуктометрическим детектированием (**ИХ-КМД**) и химическим подавлением фоновой электропроводности. Данный метод позволяет детектировать ионы лития, натрия, аммония, калия, кальция, магния, стронция, бария, фторидов, хлоридов, нитритов, фосфатов, сульфатов и др. Так, в работе [60] показано, что контролируя состав анионов (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) методом ИХ-КМД в бесцветных спиртных напитках, таких как водка или белый ром, после выпаривания летучих веществ можно установить, фальсифицирована или нет марка напитка. Был исследован 51 образец водок и ромов, установлено, что сумма солей колеблется в образцах от 0,3 до 150 мг/л (погрешность определений не превышала 1,6 %), показано, что в качественных легально произведённых образцах солей мало, в низкокачественных на три порядка выше. Несмотря на то, что определение ионов в ректификованном пищевом спирте не регламентируется нормативными документами, ионный состав, зависящий от происхождения сырья, может быть полезен в идентификации продукции.

Капиллярный электрофорез (КЭ). Азотистые соединения оказывают крайне негативное воздействие на органолептические показатели готовой алкогольной продукции. Большинство из азотистых соединений относится к классу токсичных и опасных веществ, согласно законодательству ЕЭС их концентрация в пищевом этаноле не должна превышать 1 мг/дм³. Для приведения в соответствие отечественных методов контроля качества алкогольной продукции с мировыми стандартами в ВНИИПБТ (филиал ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии» (ВНИИПБТ)), разработан и апробирован метод КЭ, основанный на электрофоретическом разделении компонентов анализируемой смеси в кварцевом капилляре [27–32]. ГОСТ 31810-2012 регламентирует определение данным методом в ректификованном спирте из пищевого сырья аммиака, путресцина, метиламина, кадаве-

рина, диметиламина, этиламина, этаноламина, пирролидина, пропиламина, изопропаноламина, изобутиламина, изоамиламина, фенилэтиламина (табл. 1). Для анализа используется прибор, оснащённый кондуктометрическим детектором (**КЭ-КМД**). Диапазон измеряемых массовых концентраций составляет от 0.10 до 1.50 мг/дм³, относительная погрешность 15-25 %. Дополнительная подготовка пробы не требуется, время анализа 15 минут. Применение КЭ позволяет выявить причины появления азотистых соединений на разных технологических этапах производства этанола. КЭ применяется также в исследованиях ионного состава водок и воды, используемой для их приготовления (ГОСТ 52930-2008) [30-32]. ДОК составляет 0.5 ± 20 мг/дм³, ГОП – менее 20 %, время анализа – 20 минут. КЭ является альтернативным ИХ-КМД методом для определения катионов и анионов. КЭ используют также в сочетании с УФД, чувствительным к ароматическим загрязнителям этанола.

К достоинствам КЭ относят высокую эффективность разделения (сотни тысяч теоретических тарелок), недоступную, скажем, для метода ВЭЖХ и трудно реализуемую методом капиллярной ГХ; малый объем анализируемой пробы и буферов (не более 1-2 мл в день), простую и недорогую аппаратуру, экспрессность и низкую себестоимость единичного анализа. При проведении анализа практически не требуется применение высокочистых, дорогостоящих органических растворителей. Вместе с тем, метод КЭ не лишён недостатков и ограничений применения: низкая чувствительность определения загрязнителей при использовании УФД из-за малой длины оптического пути, равного внутреннему диаметру капилляра, меньшая воспроизводимость, чем у методов ГЖХ и ВЭЖХ; кроме того, детектируемые этим способом аналиты должны иметь хорошую растворимость в воде или разбавленных водно-органических растворах.

В разработку и усовершенствование хроматографических и других инструментальных методов качественного и количественного контроля алкогольной продукции, их внедрение в производство большой вклад внесли отечественные исследовательские группы ВНИИПБТ (г. Москва). Поляковым В.А. с соавторами (Абрамова И.М., Медриш М.Э., Римарева Л.В., Савельева В.Б., Шелехова Н.В. и др.) унифицированы методы анализа этанолсодержащих смесей, исследован состав неорганических и органических примесей, образующихся в процессе производства и хранения этанола и ликёрово-дочной продукции [1, 2, 30-39].

Оптические методы анализа. Спектрофотометрия (СФМ), использующая достаточно простые и не слишком дорогие приборы, предусмотрена в производственно-практической и нормативной документации, она активно применяется в аналитическом контроле спиртового и ликероводочного производств [1-3] не только для опреде-

ления качества воды, поступающей в производство (определения в ней железа, кремния и других микроэлементов), но и для определения в этаноле альдегидов, фурфурола, метанола, сивушных масел, сложных эфиров, сахарозы в полупродуктах спиртового производства. Селективность СФМ определяется используемыми реагентами, образующими с отдельными аналитами или характерными группами примесей окрашенные соединения. СФМ обладает высокой чувствительностью и точностью определения, например, абсолютная суммарная погрешность при фотометрическом определении альдегидов составляет ± 0.4 мг/дм³ [1-3]. Следует отметить, что СФМ успешно применяют как метод детектирования при контроле алкогольных напитков при использовании ВЭЖХ [8, 20, 55] в виде бюджетных монохромных детекторов, например, УФД с аналитической длиной волны 254 нм, или в виде СФД – диодно-матричных детекторов типа UV-Vis, позволяющих с шагом до 1 нм регистрировать в моно- или мультиволновом режиме поглощение от 190 до 900 нм.

В работе [38] предложен УФ-спектрофотометрический способ (**УФС**) для определения прозрачности ректификованного этанола, позволяющий оценить его качество и безопасность на основании спектров пропускания (диапазон 190-400 нм). В качестве параметра, характеризующего прозрачность проб, предлагается использовать фиксированную величину пропускания светового потока при различных длинах волн. Оценка прозрачности осуществляется по 10-балльной шкале (баллы, присваиваемые пробам для каждого значения пропускания, суммируются): образцы этанола, полученного из пищевого сырья (зерно, меласса), обычно имеют 9-10 баллов. Образцы, выработанные из непищевого сырья (гидролизный и синтетический этанол), в УФ-области менее прозрачны, чем типовые растворы ректификованного этанола категории «Высшая очистка», и чаще всего их суммарная оценка не превышает 5 баллов. Однако УФС обладает небольшой селективностью и её можно рассматривать только как дополнительный способ для определения подлинности ректификованного спирта, водок и других продуктов, имеющих в составе вещества с сопряженными кратными связями. УФС может быть применена для детектирования денатурирующих добавок (битрекса, керосина, бензина) (ГОСТ 31497-2012) в ректификованном спирте из различных видов сырья. Данный способ основан на сравнении УФ-спектра поглощения анализируемого образца со спектрами поглощения стандартных растворов денатурирующих добавок. Диапазоны измерения массовой доли битрекса 0.0005 ± 0.015 %; объемной доли бензина (керосина) – 0.005 ± 0.1 %, ГОП 5 ± 15 %.

С помощью рефрактометрии контролируют содержание воды в спирте [2], рефрактометрические детекторы (**РМД**) распространены, как универ-

сальные для ВЭЖХ, с их помощью можно контролировать содержание углеводов в алкоголе [8, 55].

Представляют определенный интерес исследования, связанные с применением инфракрасной спектроскопии (**ИКС**) для оценки качества этанола, этанолсодержащих растворов [61-63]. Идентифицировать подлинность ректификованного пищевого спирта и продукции на его основе методом ИКС невозможно, однако он позволяет выявить наличие функциональных групп (карбонильных, карбоксильных и др.), содержащиеся в анализируемых образцах. Применение находит ИК-Фурье-спектроскопия [62, 63]. Это вариант ИКС экспрессен, информативен, может быть реализован с отсутствием пробоподготовки.

Достаточно перспективным способом идентификации этанола различного генезиса является спектрально-люминесцентный анализ (**СЛА**) [2, 35-37, 39], основанный на измерении и построении многомерных спектров возбуждения-испускания-поглощения образцов (**СВИП**), представляющих собой набор спектров люминесценции образца в диапазоне 300-460 нм при возбуждении в диапазоне 200-310 нм с шагом 10 нм. СЛА базируется на определении в анализируемых образцах люминесцирующих примесных компонентов, состав которых зависит от генезиса исходного сырья и технологии его переработки. Для пищевого этанола из зернового сырья такими примесями являются ароматические аминокислоты белкового происхождения: триптофан, тирозин, фенилаланин; для синтетического и гидролизного этанола – метил- и этилпроизводные бензола, полифенилены (дефинил, стильбен и т.п.), полициклические ароматические углеводороды (антрацен, пирен и др.) и их производные. Люминесцирующие компоненты денатурирующих добавок, применяемых в спиртовой промышленности, также можно определить с помощью СЛА. Процедура идентификации этанола заключается в сопоставлении селективного спектра возбуждения, полученного для идентифицируемого образца этанола с известным СВИП, характерным для образцов, изготовленных из пищевого сырья. Спектры пищевого и непищевого этанола существенно различаются, что позволяет не только выявить непищевой этанол, но и обнаружить его наличие в пищевом этаноле. К достоинствам метода следует отнести надежность, экспрессность (время анализа не превышает 5 минут), отсутствие предварительной пробоподготовки, отсутствие необходимости применения эталонных образцов. Разработанный способ лег в основу методики идентификации спирта различного происхождения в водках и водках особых [39]. Однако достаточно небольшого количества случайно попавших в аликвоту люминесцирующих компонентов, чтобы привести к ложноположительному выводу о фальсификации продукта. СЛА следует отнести к

методам определения интегральных показателей качества спиртовой продукции.

Сенсорные методы. В последнее десятилетие активно изучаются возможности в качественном и количественном анализе пищевой продукции, в том числе алкогольных напитков, мультисенсорных систем (**МСС**) – «электронных носов» и «электронных языков», состоящих из нескольких селективных химических сенсоров с перекрестной чувствительностью [64-71]. Так как общей чертой МСС является наличие массива сенсоров, для обработки экспериментальных данных, полученных при помощи МСС, например, в виде профилограмм (фингерпринтов), используют искусственные нейронные сети или хеометрические приемы распознавания образов. Ввиду того, что в настоящее время химическая сенсорика еще не столь совершенна, МСС не могут равноценно заменить ни органолептический анализ, ни, тем более, молекулярный анализ хроматографическими методами. Определение с их помощью отдельных веществ-маркеров в этаноле в настоящий момент также затруднительно. Однако уже установлены корреляции между откликом МСС и человеческим восприятием запаха и вкуса. Это означает, что МСС, как показывает уровень разработок в этой области [64-71], могут достаточно эффективно использоваться для мониторинга качества и безопасности питьевого этанола, например, в сочетании с газовой хроматографией, по аналогии с ГХ-О.

В табл. 3 приведены примеры применения того или иного способа контроля примесей (или интегральных показателей) в питьевом этаноле, дистиллятах и водках.

Вне рамок рассмотрения обзора остались электрохимические методы, которые самостоятельно применяются в контроле ионогенных микропримесей в водно-спиртовых системах. Эти методы реализуются в различных электрохимических детектирующих устройствах в ионной хроматографии и ВЭЖХ [8, 55, 60], в МСС, основанных на электрохимических сенсорах [8, 64]. Не затронуты и ряд других инструментальных методов анализа, использованных в исследованиях винных напитков, приведенных, например, в [8], ввиду малой вероятности перспектив их широкого применения для анализа пищевого спирта.

Заключение

Требуется совершенствование системы аналитического контроля качества и безопасности питьевого этанола за счет внедрения современных разработок. Вместе с тем, востребованными остаются:

- качественный органолептический анализ,
- определение набора химических и физических показателей гравиметрическими, титриметрическими и фотоколориметрическими методами;
- хроматографический покомпонентный анализ органических микропримесей.

Таблица 3

Примеры анализа пищевого ректифицированного этанола, водок и побочных фракций спиртового производства

Table 3

Examples of analysis of food ethanol, vodkas and distillation products

| Аналиты и интегральные показатели | Метод определения | Литература |
|---|-------------------|-------------|
| Альдегиды, высшие спирты, сложные эфиры, метанол | СФМ | [1, 2] |
| Альдегиды, высшие спирты, сложные эфиры, метанол, карбоновые кислоты, кетоны | ГХ-ПИД | [1, 2] |
| Высшие спирты, диэтилфталат | ГХ-ПИД | [19] |
| Метанол | ГХ-ПИД | [48, 49] |
| Метанол, ацетальдегид, этилацетат, высшие спирты | ГХ-ПИД | [48, 51] |
| Этанол, метанол, ацетальдегид, высшие спирты, 2-фенилэтанол, этиллактат, этилоктаноат | ГХ-ПИД | [48, 52] |
| Карбоновые кислоты | ГХ-ПИД, ПГХ | [3, 41] |
| Альдегиды, сложные эфиры, спирты, диацетил, стирол, метилпирозин, циклопентанол, диметилсульфид, ацетонитрил | ГХ-ПИД, ГХ-МС | [7, 13] |
| Альдегиды, сложные эфиры, спирты, кетоны, 1,1-диэтоксиэтан, 1,1-диэтоксипропан, диацетил, 1,1-диэтоксипентан, ацетонин, этиллактат, уксусная кислота, этилдеcanoат, фенилэтанол, этиленгликоль, диэтилфталат | ГХ-ПИД, ГХ-МС | [16, 17] |
| Альдегиды, спирты, кетоны, эфиры, полифункциональные, ароматические соединения, азот- и серосодержащие вещества | ГХ-МС | [14, 47] |
| Сложные эфиры, оксосоединения | ГХ-МС | [46] |
| Диэтилфталат | ГХ-ПИД, ГХ-МС | [48, 53] |
| Этилдодеканоат, этилтетрадеканоат, этилгексадеканоат, этилгексадеценоат, этилолеат, этилстеарат, этиловый линолеат | ГХ-МС, ТФМЭ | [48, 54] |
| Альдегиды | ГХ-ЭЗД | [21, 48] |
| Диметилсульфид, диэтилсульфид, диметилдисульфид, диметилтрисульфид | ГХ-ПФД | [22, 48] |
| Спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, терпены, ароматические соединения | ГХ×ГХ-TOFMS | [23, 48] |
| Альдегиды, диметилкетон | ГХ-ЭЗД, ПФА | [48, 50] |
| Кумарин | ВЭЖХ-СФД | [56] |
| Литий, натрий, аммоний, калий, кальций, магний, стронций, барий, фториды, хлориды, нитриты, фосфаты, сульфаты, силикаты и др. | ИХ-КМД | [2, 33, 34] |
| Азотистые соединения | КЭ-КМД | [1, 30] |
| Хлориды; нитриты; нитраты; роданиды; сульфаты; оксалаты; формиаты; фториды; фумараты; тартраты; малаты; цитраты; сукцинаты; гликоляты; ацетаты; лактаты; фосфаты; бензоаты; аммоний; калий; кальций; натрий; магний; марганец; стронций; этаноламин; пропиламин; литий; барий | КЭ-КМД | [1, 30] |
| ^{14}C | ЖССМ | [11] |
| $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ | МСИО | [12] |
| Битрекс, керосин, бензин | УФС | [1, 38] |
| Визуальный образ (интерферограммы излучения) | ИКС | [62-64] |
| Визуальный образ пробы (суперпозиции хроматографических пиков) | ГХ-ПФА-ПИД | [3, 45] |
| Визуальный образ (ВИП-спектры) | СЛА | [35-37, 39] |
| Оптическая плотность | УФС | [1, 2, 38] |
| Визуальный образ, профилограммы, фингерпринты | МСС | [64-71] |
| Летучие компоненты, тип и интенсивность запаха | ГХ-О | [8, 9] |

В помощь органолептическому методу перспективными разработками являются ольфактометрия, сопряженная с газовой хроматографией, и электронные мультисенсорные системы, позволяющие оценивать тип и интенсивность запаха и вкуса с применением наборов химических сенсоров.

К газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием для надежной идентификации примесей и определения маркеров качественной продукции и фальсификатов следует в перечень регламентированных нормативами методик добавить газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием.

Необходимо шире внедрять в рутинную практику анализа питьевого спирта методы ионной хроматографии, капиллярного электрофореза и спектрально-люминесцентный анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по теххимическому и микробиологическому контролю спиртового производства / В.А. Поляков [и др.]. М.: ДеЛи принт, 2007. 480 с.
2. Полягина Г.В. Аналитический контроль производства водок и ликёроводочных изделий. М.: ДеЛи принт, 2006. 464 с.
3. Никитина С.Ю. Схемотехника и методики расчёта брагоректификационных установок. Воронеж: ВГА-СУ, 2013. 208 с.
4. Taking ethanol quality beyond fuel grade: A review / S. Onuki [et. al.] // J. Inst. Brew. 2016. V. 122. P. 588-598.
5. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков. М.: Ленанд, 2017. 184 с.
6. Нужный В.П., Рыков Р.С., Савчук С.А. Возможность исследования токсичности алкогольной продукции и спиртосодержащих жидкостей современными физико-химическими методами // Наркология. 2007. Т. 6, № 9. С. 20-25.
7. Вязьмина Н.А., Савчук С.А. Исследование примесного состава этилового спирта и продуктов его ректификации // Партнёры и конкуренты. 2002. № 2. С. 30-40.
8. Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects; ed. A.J. Buglass. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. 1204 p.
9. Plutowska B., Wardencki W. Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages – A review // Food Chemistry. 2008. V. 107. P. 449-463.
10. Майоров В.А. Запахи: их восприятие, воздействие, устранение. М.: Мир. 2006. 366 с.
11. Brazier I.L. Use of isotope ratios in forensic analysis // Forensic applications of mass-spectrometry. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1995. P. 259-289.
12. Козинер Е.Д., Пчелинцева А.М. Дифференциация этанолов по содержанию ^{14}C и ^{3}H // Экспертная практика и новые методы исследования. 1997. № 1-2. С. 3-10.
13. Вязьмина Н.А., Савчук С.А. Применение методов газовой хроматографии для идентификации происхождения спирта // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 8. С. 813-819.
14. Муратшин А.М., Белобрагин В.Я., Карповская С.А. Идентификация примесей в этаноле // Башкирский химический журнал. 1998. Т. 5, № 2. С. 56-58.
15. Пат. 2348032 РФ, МПК G01N 30/00. Способ идентификации спирта этилового и этанолсодержащих жидкостей / А.М. Муратшин [и др.] (РФ). №2007111286/28; заявл. 19.03.2007, опубл. 27.02.2009, Бюл. № 6.
16. Савчук С.А. Применение хроматографии и спектрометрии для идентификации подлинности спиртных напитков // Ж. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 3. С. 246-264.
17. Савчук С.А., Колесов Г.М. Маркеры природы этилового спирта: хроматографические методы их обнаружения // Ж. аналит. химии. 2005. Т. 60. С. 1239-1250.
18. Пат. 83849 РФ, МПК G01N 30/02. Двухканальный газовый хроматограф для выявления фальсифицированного алкоголя и летучих ядов / Савчук С.А., Анполонова С.А. (РФ). 2009102969/22; заявл. 30.01.2009; опубл. 20.06.2009, Бюл. № 17.
19. Газохроматографический анализ этилового спирта с концентрированием примесей методом рэлеевской дистилляции / В.А. Крылов [и др.] // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 1. С. 20-23.
20. Якуба Ю.Ф., Темердашев З.А. Хроматографические методы в анализе и идентификации виноградных вин // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 4. С. 288-301.
21. Sowinski P., Wardencki W., Partyka M. Development and evaluation of headspace gas chromatography method for the analysis of carbonyl compounds in spirits and vodkas // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 539. P. 17-22.
22. Leppanen O., Denslow J., Ronkainen P. A gas chromatographic method for the accurate determination of low concentrations of volatile sulphur compounds in alcoholic beverages // J. Inst. Brew. 1979. V. 85. P. 350-353.
23. Cardeal Z.L., Marriott P.J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry analysis and comparison of volatile organic compounds in Brazilian cachaca and selected spirits // Food Chem. 2009. V. 112. P. 747-755.
24. Determination of volatile compounds in grape distillates by solid-phase extraction and gas chromatography / I. Lukic [et al.] // J. of Chromatogr. A. 2006. V. 1101, № 1-2. P. 238-244.
25. Campo E., Cacho J., Ferreira V. Solid phase extraction, multidimensional gas chromatography mass spectrometry determination of four novel aroma powerful ethyl esters: Assessment of their occurrence and importance in wine and other alcoholic beverages // J. of Chromatogr. A. 2007. V. 1140. P. 180-188.
26. Rodrigues F., Caldeira M., Camara J.S. Development of a dynamic headspace solid-phase microextraction procedure coupled to GC-qMSD for evaluation the chemical profile in alcoholic beverages // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 609, № 1. P. 82-104.
27. Westermeier R. Electrophoresis in Practice. N.Y., USA: J. Wiley & Sons, 1997. 350 p.
28. Xiao Yang Gong. Applications of Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection. Dr. phil. sci. diss. Basel, 2008. 110 p.
29. Беленький Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. С.-Пб, Наука, 2009. 320 с.
30. Контроль качества алкогольной продукции и биотехнологических процессов переработки сельскохозяйственного сырья в этиловый спирт с использованием хромато-масс-спектрометрических, газохроматографических и электрофоретических методов анализа / Н.В. Шелехова [и др.] // Производство спирта и ликёроводочных изделий. 2012. № 3. С. 32-34.
31. Шелехова Н.В., Поляков В.А. Совершенствование системы контроля технологических процессов производства спиртных напитков // Пиво и напитки. 2017. № 1. С. 34-36.
32. Шелехова Н.В., Поляков В.А., Римарева Л.В. Капиллярный электрофорез – высокоэффективный аналитический метод исследования состава сложных биологических сред // Пиво и напитки. 2017. № 2. С. 34-38.
33. Определение силикатов в водочной продукции методом ионной хроматографии / М.Э. Медриш [и др.] // Вопросы питания. 2016. Т. 85, № S2. С. 238.
34. Значение ионного состава водок в контроле алкогольной продукции / И.М. Абрамова [и др.] // Производство спирта и ликёроводочных изделий. 2013. № 2. С. 20-21.
35. Идентификация спиртов различного происхождения в ликёроводочном производстве с помощью спектрально-люминесцентного анализа / И.М. Абрамова [и др.] // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. 2007. № 11. С. 56-58.

36. Метод установления происхождения пищевого этилового спирта / И.М. Абрамова [и др.] // Пищевая промышленность. 2013. № 4. С. 32-35.
37. Использование метода люминесцентной спектроскопии с целью контроля качества и безопасности этилового ректифицированного спирта, являющегося основным компонентом алкогольной продукции / И.М. Абрамова [и др.] // Вопросы питания. 2016. Т. 85. № S2. С. 224.
38. Инструментальный метод определения прозрачности этилового спирта из пищевого сырья как гарантия его качества и безопасности / И.М. Абрамова [и др.] // Вопросы питания. 2016. Т. 85, № S2. С. 223.
39. Поляков В.А., Абрамова И.М. Решение проблемы идентификации этилового спирта различного происхождения в целях совершенствования контроля безопасности и качества ликероводочной продукции // Техника и технология пищевых производств. 2012. № 3. С. 1-9.
40. Алексеева К.В. Пиролитическая газовая хроматография. М.: Химия, 1985. 256 с.
41. Устройство для идентификации примесей в системах спиртового производства / С.Ю. Никитина [и др.] // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2002. № 4. С. 32-33.
42. Пат. 2192636 РФ, МПК⁷ G01N30/46. Устройство для идентификации компонентов в сложных смесях / Боев А.И. [и др.] (РФ). № 2001111977/28; заявл. 03.05.2001; опублик. 10.11.2002, Бюл. № 31.
43. Виттенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографической анализе. Л.: Химия, 1982. 280 с.
44. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодинский [и др.]. М.: Химия, 1993. 464 с.
45. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Пегина А.Н. Применение парового газохроматографического анализа для контроля качества этанола // Экономика. Инновации. Управление качеством. 2015. № 1 (10). С. 317-320.
46. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Григорьев А.М. Применение хромато-масс-спектрометрии для идентификации микропримесей в побочных фракциях ректифицированного спирта из мелассы // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2013. № 4. С. 38-41.
47. Муратшин А.М., Галкин Е.Г., Нигматуллин А.Т. Определение происхождения этилового спирта методом хромато-масс-спектрометрии [Электронный ресурс]: http://fromserge.narod.ru/metod_khromato-mass-spektrometrii.pdf (дата обращения 03.07.2017).
48. The Analysis of vodka: A Review paper / P. Wisniewska [et al.] // Food Anal. Methods. 2015. V. 8. P. 2000-2010.
49. Chłobowska Z., Chudzikiewicz E., Swiegoda C. Analysis of alcoholic products at the Institute of Forensic Research // Z. Zagadnień Nauk Sądowych. 2000. V. 41. P. 52-61.
50. Wardencki W., Sowiński P., Curylo J. Evaluation of headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatile carbonyl compounds in spirits and alcoholic beverages // J. Chromatogr. A. 2003. V. 984. P. 89-96.
51. Brazilian vodkas have undetectable levels of ethyl carbamate / E.V. Pereira [et al.] // Quim. Nova. 2013. V. 36. P. 822-825.
52. The quality of alcohol products in Vietnam and its implications for public health / D.W. Lachenmeier [et al.] // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2009. V. 6. P. 2090-2101.
53. Chemical analysis and risk assessment of diethyl phthalate in alcoholic beverages with special regard to unrecorded alcohol / J. Leitz [et al.] // PLoS ONE. 2009. V. 4. P. 1-7.
54. Ng L.K. Analysis by gas chromatography/mass spectrometry of fatty acids and esters in alcoholic beverages and tobaccos // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 465. P. 309-318.
55. Спутник хроматографа. Методы жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков [и др.]. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
56. HPLC analysis and safety assessment of coumarin in foods / C. Sproll [et al.] // Food Chem. 2008. V. 109. P. 462-469.
57. Determination and occurrence of various tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acids and the corresponding N-nitroso compounds in foods and alcoholic beverages / N.P. Sen [et al.] // Food Chemistry. 1995. V. 54, № 3. P. 327-337.
58. Determination of ethanol in alcoholic beverages by high-performance liquid chromatography-flame ionization detection using pure water as mobile phase / T. Yaritha [et al.] // Journal of Chromatography. 2002. V. 976. P. 387-391.
59. Амелин В.Г., Лаврухина О.И. Обеспечение безопасности пищевых продуктов средствами химического анализа // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 1. С. 3-49.
60. The use of ion chromatography to detect adulteration of vodka and rum / W.D. Lachenmeier [et al.] // Eur. Food Res. Technol. 2003. V. 218. P. 105-110.
61. Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry / M.J.C. Pontes [et al.] // Food Research International. 2006. V. 39, № 2. P. 182-189.
62. Lachenmeier D.W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra // Food Chem. 2007. V. 101, № 12. P. 825-832.
63. Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries / L.S. Mendes [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 493. P. 219-231.
64. Калач А.В., Зяблов А.Н., Селеменов В.Ф. Сенсоры в анализе газов и жидкостей. Воронеж: ЛИО, 2011. 240 с.
65. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Электронный язык — системы химических сенсоров для анализа водных сред // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 2. С. 101-110.
66. Изучение состава ароматизующих компонентов спирта-виски с помощью сенсорных систем с искусственным интеллектом / А.В. Коростелев [и др.] // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2010. № 4. С. 17-20.
67. Применение методики «электронный нос» для оценки качества пищевого этанола / С. Ю. Никитина [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 1. С. 26-35.
68. Пат. 2619261 РФ. Способ определения происхождения пищевого этанола / Кучменко Т.А. [и др.] (РФ). №2015149926; заявл. 20.11.2015; опублик. 12.05.2017, Бюл. № 14.
69. Electronic nose discrimination of aroma compounds in alcoholised solutions / J.A. Ragazzo-Sanchez [et al.] // Sensors & Actuators B. 2006. V. 114. P. 665-673.
70. Identification of different alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC / J.A. Ragazzo-Sanchez [et al.] // Sensors & Actuators B. 2008. V. 134. P. 43-48.
71. Electronic tongue for quality assessment of ethanol, vodka and eau-de-vie / A. Legin [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 534. P. 129-135.

REFERENCES

1. Poliakov V.A., Abramova I.M., Polygalina G.V., Rimareva L.V., Korchagina G.T., Piskareva E.N. *Instruktsiia po tekhnokhimicheskomu i mikrobiologicheskomu kontroliu spirtovogo proizvodstva* [The instruction on alcohol production

- techno-chemical and microbiological control]. Moscow, DeLi print, 2007. 480 p. (in Russian).
2. Polygalina G.V. *Analiticheskii kontrol' proizvodstva vodok i likerovodochnykh izdelii* [Analytical control of the production of vodka and alcoholic beverages]. Moscow, DeLi print, 2006. 464 p. (in Russian).
 3. Nikitina S.Iu. *Skhemotekhnika i metodiki rascheta bragorektifikatsionnykh ustanovok*. [Circuitry and the rectification installations calculations methods]. Voronezh, VGASU, 2013. 208 p. (in Russian).
 4. Onuki S., Koziel J.A., Jenks W.S., Cai L., Grewell D., van Leeuwen J. H. Taking ethanol quality beyond fuel grade: A review. *J. Inst. Brew.*, 2016, no. 122, pp. 588-598. doi: 10.1002/jib.364.
 5. Savchuk S.A., Nuzhnyi V.P. Rozhanets V.V. *Khimiia i toksikologiya etilovogo spirta i napitkov, izgotovlennykh na ego osnove. Khromatograficheskii analiz spirtnykh napitkov* [Chemistry and toxicology of ethyl alcohol and beverages produced on it. Chromatographic analysis of spirits]. Moscow, Lenand, 2017. 184 p. (in Russian).
 6. Nuzhnyi V.P., Rykov R.S., Savchuk S.A. [Chemistry and toxicology of ethyl alcohol and beverages made from it]. *Narkologiya* [Narcology], 2007, vol. 6, no. 9, pp. 20-25 (in Russian).
 7. Viaz'mina N.A., Savchuk S.A. [Study of the ethanol impurity composition and of its distillation products]. *Partnery i konkurenty* [Partners and competitors], 2002, no. 2, pp. 30-40 (in Russian).
 8. Buglass A.J. *Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. 1204 p. doi: 10.1002/9780470976524
 9. Plutowska B., Wardencki W. Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages – A review. *Food Chem.*, 2008, no. 107, pp. 449-463. doi:10.1016/j.foodchem.2007.08.058.
 10. Maiorov V.A. *Zapakhi: ikh vospriatie, vozdeistvie, ustranenie* [The smells: their perception, influence, elimination]. Moscow, Mir, 2006. 366 p. (in Russian).
 11. Brazier I.L. Use of isotope ratios in forensic analysis. *Forensic applications of mass-spectrometry*. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1995, pp. 259-289. doi:10.1016/j.forsciint.2005.03.012.
 12. Koziner E.D., Pchelintseva A.M. [Differentiation of ethanol according to ^{14}C and ^3H content]. *Ekspertnaia praktika i novye metody issledovaniia* [Expert practice and new research methods], 1997, no. 1-2, pp. 3-10 (in Russian).
 13. Viaz'mina N.A., Savchuk S.A. Application of Gas Chromatography to the Identification of the Origin of Alcohols. *J. Anal. Chem.*, 2002, vol. 57, no. 8, pp. 681-687. doi: 10.1023/a:1016865623999.
 14. Muratshin A.M., Belobragin V.Ya., Karpovskaya S.A. [Identification of impurities in ethanol]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkirian chemical journal], 1998, vol. 5, no. 2, pp. 56-58 (in Russian).
 15. Muratshin A.M., Shmakov V.S., Nigmatulin A.T., Galkin E.G. *Sposob identifikatsii spirta etilovogo i etanolsoderzhashchikh zhidkostei* [The method for the identification of ethyl alcohol and ethanol-containing liquids]. Patent RF, no. 2348032, 2009 (in Russian).
 16. Savchuk S.A. Vlasov V.N., Appolonova S.A., Arbuzov V.N., Vedenin A.N., Mezinov A.B., Grigor'yan B.R. Application of Chromatography and Spectrometry to the Authentication of Alcoholic Beverages. *J. Anal. Chem.*, 2001, vol. 56, no 3, pp. 214-231 doi: 10.1023/a:1009446221123.
 17. Savchuk S.A., Kolesov G.M. Markers of the nature of ethyl alcohol: Chromatographic techniques for their detection. *J. Anal. Chem.*, 2005, vol. 60, no. 12, pp. 1102-1113. doi: 10.1007/s10809-005-0251-2.
 18. Savchuk S. A., Appolonova S. A. *Dvukhkanal'nyi gazovyi khromatograf dlia vyavleniia fal'sifitsirovannogo alkogolia i letuchikh iadov* [Two-channel gas chromatograph for the detection of falsified alcohol and volatile poisons]. Patent RF, no. 83849, 2009 (in Russian).
 19. Krylov V.A., Mitin A.V., Chernova O.Iu., Pylova E.V. [Gas chromatographic analysis of ethyl alcohol with impurity concentration by Rayleigh distillation method]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2006, vol. 10, no. 1, pp. 20-23 (in Russian).
 20. Iakuba Iu. F., Temerdashev Z.A. *Khromatograficheskie metody v analize i identifikatsii vinogradnykh vin* [Chromatographic methods in the analysis and identification of grape wines]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2015, vol.19, no. 4, pp. 288-301 (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2015.19.4.013.
 21. Sowinski P., Wardencki W., Partyka M. Development and evaluation of headspace gas chromatography method for the analysis of carbonyl compounds in spirits and vodkas. *Anal. Chim. Acta*, 2005, vol. 539, pp. 17-22. doi: 10.1016/j.aca.2005.02.053.
 22. Leppanen O., Denslow J., Ronkainen P. A gas chromatographic method for the accurate determination of low concentrations of volatile sulphur compounds in alcoholic beverages. *J. Inst. Brew.*, 1979, vol. 85, pp. 350-353.
 23. Cardeal Z.L., Marriott P.J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry analysis and comparison of volatile organic compounds in Brazilian cachaca and selected spirits. *Food Chem.*, 2009, vol. 112, pp. 747-755. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.06.057.
 24. Lukic I., Banovic M., Persuric D., Radeca S., Sladonia B. Determination of volatile compounds in grape distillates by solid-phase extraction and gas chromatography. *J. of Chromatogr. A*, 2006, vol. 1101, no.1-2, pp. 238-244. doi: 10.1016/j.chroma.2005.09.057.
 25. Campo E., Cacho J., Ferreira V. Solid phase extraction, multidimensional gas chromatography mass spectrometry determination of four novel aroma powerful ethyl esters: Assessment of their occurrence and importance in wine and other alcoholic beverages. *J. of Chromatogr. A*, 2007, vol. 1140, pp. 180-188. doi: 10.1016/j.chroma.2006.11.036.
 26. Rodrigues F., Caldeira M., Camara J.S. Development of a dynamic headspace solid-phase microextraction procedure coupled to GC-qMSD for evaluation the chemical profile in alcoholic beverages. *Anal. Chim. Acta*, 2008, vol. 609, no. 1, pp. 82-104. doi: 10.1016/j.aca.2007.12.
 27. Westermeier R. *Electrophoresis in Practice*. New York, J. Wiley&Sons, 1997. 350 p. doi: 10.1002/food.19970410530.
 28. Xiao Y. G. *Applications of Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection*. Dr. phil. sci. diss. Basel, 2008. 110 p.
 29. Belen'kii B.G. *Vysokoeffektivnyi kapilliarnyi elektroforez* [High-performance capillary electrophoresis]. Nauka, Sankt-Peterburg, 2009. 360 p. (in Russian).
 30. Shelekhova N.V., Shelekhova T.M., Veselovskaia O.V., Ovchinnikov O.A., Skvortsova L.I. [Quality control of alcohol and biotecnologicheskikh processes of agricultural raw materials into ethanol using chromatography-mass spectrometry, gas chromatographic and electrophoretic methods of analysis]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdelii* [Manufacture of alcohol and liqueur&vodka products], 2012, no. 3, pp. 32-34 (in Russian).
 31. Shelekhova N.V., Poliakov V.A. [Improving the system of control of technological processes of production of alcoholic

- beverages]. *Pivo i napitki* [Beer and Beverages], 2017, no. 1, pp.34-36 (in Russian).
32. Shelekhova N.V., Poliakov V.A., Rimareva L.V. [Capillary electrophoresis is a highly effective analytical method for studying the composition of complex biological media]. *Pivo i napitki* [Beer and Beverages], 2017, no. 2, pp.34-38 (in Russian).
33. Medrish M.E., Poliakov V.A., Abramova I.M., Gavrilova D.A., Pavlenko S.V. [Ion chromatographic determination of silicates in vodka]. *Voprosy pitaniia* [Problems of nutrition], 2016, vol. 85, no. S2, p. 238 (in Russian).
34. Abramova I.M., Poliakov V.A., Medrish M.E., Pavlenko S.V. [The value of the ionic composition of vodka in the control of alcohol production]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdelii* [Manufacture of alcohol and liqueur&vodka products], 2013, no. 2, pp. 20, 21 (in Russian).
35. Abramova I.M., Savel'eva V.B., Poliakov V.A., Vorob'eva T.G., Surin N.M. [Identification of spirits of various origin in liquor and vodka manufacture by means of the spectrally-luminescent analysis]. *Khranenie i pererabotka sel'skokhozyaistva*. [Storage and processing of agricultural raw materials], 2007, no. 11, pp. 56-58 (in Russian).
36. Abramova I.M., Poliakov V.A., Savel'eva V.B., Surin N.M. [Method for determining the origin of food ethanol]. *Pishch. promyshlennost'* [Food industry], 2013, no. 4, pp. 32-35 (in Russian).
37. Abramova I.M., Poliakov V.A., Medrish M.E., Savel'eva V. B., Surin N. M., Vorob'eva T.G. [The use of the method of luminescent spectroscopy for the purpose of quality control and safety of ethyl rectified alcohol, which is the main component of alcoholic products]. *Voprosy pitaniia* [Problems of nutrition], 2016, vol. 85, no. S2, p. 224 (in Russian).
38. Abramova I. M., Poliakov V. A., Medrish M.E., Savel'eva V. B., Surin N. M., Vorob'eva T.G [The use of the instrumental method for determining the transparency of ethyl alcohol from food raw materials as a guarantee of its quality and safety] *Voprosy pitaniia* [Problems of nutrition], 2016, vol. 85, no. S2, p. 223 (in Russian).
39. Poliakov V.A., Abramova I.M. [Identification of ethanol of different origin for improvement of quality and safety control of liqueur-vodka products]. *Tekhnika i tekhnologiiia pishchevykh proizvodstv* [Technology of food production], 2012, no. 3, pp. 1-9 (in Russian).
40. Alekseeva K.V. *Piroliticheskaia gazovaia khromatografiia*. [Pyrolysis gas chromatography]. Chemistry, 1985. 256 p. (in Russian).
41. Nikitina S.Iu., Porohova N.A., Boev A.I., Rudakov O.B. The device for the identification of impurities in alcohol production systems. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdelii* [Manufacture of alcohol and liqueur&vodka products], 2002, no. 4, pp. 32-33 (in Russian).
42. Boev A.I., Nikitina S.Iu., Rudakov O.B., Selemenev V.F., Rudakova L.V., Konovalov V.V. *Ustroistvo dlia identifikatsii komponentov v slozhnykh smesiakh* [The device for identification of components in complex mixtures]. Patent RF, no. 2192636, 2002 (in Russian).
43. Vittenberg A.G., Ioffe B.V. *Gazovaia ekstraktsiia v khromatograficheskom analize*. [Extraction of gas and chromatographic analysis]. Leningrad. Chemistry, 1982. 280 p. (in Russian)
44. Sakodinskij K.I., Brazhnikov V.V., Volkov S.A., Zel'venskiy V.Ju., Gankina Je.S., Shatc V.D. *Analiticheskaia khromatografiia* [Analytical Chromatography]. Moscow, Chemistry, 1993. 464 p. (in Russian).
45. Nikitina S.Iu., Rudakov O.B., Pegina A.N. [The use of gas chromatographic headspace analysis for quality control of ethanol]. *Ekonomika. Innovatsii. Upravlenie kachestvom* [Economy. Innovation. Quality control]. 2015, no. 1 (10), pp. 317-320 (in Russian).
46. Nikitina S.Iu., Rudakov O.B., Grigor'ev A.M. [Application of helium mass spectrometry for identification of trace in side fractions of rectified spirit from molasses] *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdelii* [Manufacture of alcohol and liqueur&vodka products], 2013, no 4, pp. 38-41 (in Russian).
47. *Opredelenie proiskhozhdeniia etilovogo spirta metodom khromato-mass-spektrometrii* [Determination of the origin of ethyl alcohol by chromatography-mass spectrometry]. Available at: http://fromserge.narod.ru/metod_khromato-mass-spektrometrii.pdf (in Russian). (Accessed 03 June 2017).
48. Wisniewska P., Sliwinska M., Dymerski T., Wardencki W., Namiesnik J. The Analysis of Vodka: A Review Paper. *Food Anal. Methods*, 2015, no. 8, pp. 2000-2010. doi: 10.1007/s12161-015-0089-7.
49. Chlobowska Z., Chudzikiewicz E., Swiegoda C. Analysis of alcoholic products at the Institute of Forensic Research. *Z. Zagadnien Nauk Sadowych*, 2000, no. 41, pp. 52-61.
50. Wardencki W., Sowinski P., Curylo J. Evaluation of headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatile carbonyl compounds in spirits and alcoholic beverages. *J. Chromatogr. A*, 2003, vol. 984, pp. 89-96. doi: 10.1016/S0021-9673(02)01741-7.
51. Pereira E.V., Oliveira S., Nobrega I.C., Lachenmeier D.W., Araujo A.C., Telles D.L., Silva M. Brazilian vodkas have undetectable levels of ethyl carbamate. *Quim. Nova*, 2013, vol. 36, no. 6, pp. 822-825. doi: 10.1590/S0100-40422013000600014.
52. Lachenmeier D.W., Anh P.T.H., Popova S., Rehm J. The quality of alcohol products in Vietnam and its implications for public health. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2009, no. 6, pp. 2090-2101. doi: 10.3390/ijerph6082090.
53. Leitz J., Kuballa T., Rehm J., Lachenmeier D.W. Chemical analysis and risk assessment of diethyl phthalate in alcoholic beverages with special regard to unrecorded alcohol. *PLoS ONE*, 2009, vol. 4, pp. 1-7.
54. Ng L.K. Analysis by gas chromatography/mass spectrometry of fatty acids and esters in alcoholic beverages and tobaccos. *Anal. Chim. Acta*, 2002, vol. 465, pp. 309-318. doi: 10.1016/S0003-2670(01)01497-0.
55. Rudakov O.B., Vostrov I.A., Filippov A.A., Fedorov S.V., Selemenev V.F. Pridantsev A.A. *Sputnik khromatografista. Metody zhidkostnoi khromatografii* [Bulletin of the chromatographer. Liquid chromatography methods]. Voronezh, Vodolei, 2004. 528 p. (in Russian).
56. Sproll C., Ruge W., Andlauer C., Godelmann R., Lachenmeier D.W. HPLC analysis and safety assessment of coumarin in foods. *Food Chem.*, 2008, vol. 109, pp. 462-469. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.12.068.
57. Sen N. P., Seaman S. W., Lau B. P.-Y., Weber D., Lewis D. Determination and occurrence of various tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acids and the corresponding N-nitroso compounds in foods and alcoholic beverages. *Food Chem.*, 1995, vol. 54, no. 3, pp. 327-337. doi: 10.1016/0308-8146(95)00041-G.
58. Yaritha T., Nakajima R., Otsuka S., Ihara T., Takatsu A., Shibukawa M. Determination of ethanol in alcoholic beverages by high-performance liquid chromatography-flame ionization detection using pure water as mobile phase. *J. of Chromatogr. A.*, 2002, vol. 976, pp. 387-391. doi: 10.1016/S0021-9673(02)00942-1.
59. Amelin V.G., Lavrukhina O.I. Food Safety Provision Using Methods of Chemical Analysis. *J. Anal. Chem.*, 2017, vol. 72, no. 1, pp. 3-49. doi: 10.1134/S1061934817010038.
60. Lachenmeier W.D., Attig R., Frank W., Athanasakis C. The use of ion chromatography to detect adulteration of vod-

ka and rum. *Eur. Food Res. Technol.*, 2003, vol. 218, pp. 105-110. doi: 10.1007/s00217-003-0799-8.

61. Pontes M.J.C., Santos S.R.B., Araujo M.C.U., Almeida L.F., Lima R.A.C., Gaiao E.N., Souto U.T.C.P. Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry. *Food Research International*, 2006, vol. 39, no. 3, pp. 182-189. doi: 10.1016/j.foodres.2005.07.005.

62. Lachenmeier D. W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry*, 2007, vol. 101, no. 12, pp. 825-832. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.12.032.

63. Mendes L.S., Oliveira F.C.C., Suarez P.A.Z., Rubim J.C. Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries. *Anal. Chim. Acta*, 2003, vol. 493, no. 2, pp. 219-231. doi: 10.1016/S0003-2670(03)00870-5.

64. Kalach A.V., Ziablov A.N., Selemenev V.F. *Sensory v analize gazov i zhidkosti*. [Sensors in the analysis of gases and liquids.]. Voronezh, LIO, 2011. 240 p. (in Russian).

65. Vlasov Ju. G., Legin A.V., Rudnickaja A.M. [Multisensor systems of the electronic tongue type as novel opportunities in design and application of chemical sensors]. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 52, no. 2, pp. 102-112 (in Russian).

66. Korostelev A. V., Umarhanov R. U., Novikova I. V., Kuchmenko T. A., Vostrikov S. V. [Study of flavour components in

spirit-whisky with the on-power touch systems with artificial intelligence]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdelii* [Manufacture of alcohol and liqueur&vodka products], 2010, no. 4, pp. 17-20 (in Russian).

67. Nikitina S.Iu., Kuchmenko T.A., Rudakov O.B., Drozdova E.V. [Application of the "electronic nose" to the food ethanol quality]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Bulletin of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2015, no. 1, pp. 26-35 (in Russian).

68. Kuchmenko T.A., Nikitina S. Iu., Rudakov O.B., Drozdova E.V. Sposob opredeleniia proiskhozhdeniia pishchevogo etanola [Method for food ethanol origin determination]. Patent RF, no. 2619261, 2017 (in Russian).

69. Ragazzo-Sanchez J.A., Chalier P., Chevalier D., Ghommidh C. Electronic nose discrimination of aroma compounds in alcoholised solutions. *Sensors & Actuators B*, 2006, vol. 114, no. 2, pp. 665-673. doi:10.1016/j.snb.2005.05.032.

70. Ragazzo-Sanchez J.A., Chalier P., Chevalier D., Calderon-Santoyo M. Identification of different alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC. *Sensors & Actuators B*, 2008, vol. 134, no. 1, pp. 43-48. doi: 10.1016/j.snb.2008.04.006.

71. Legin A., Rudnitskaya A., Seleznev B., Vlasov Y. Electronic tongue for quality assessment of ethanol, vodka and eau-de-vie. *Anal. Chim. Acta*, 2005, vol. 534, no. 1, pp. 129-135. doi: 10.1016/j.aca.2004.11.027.